

Patent number: JP2001020071  
Publication date: 2001-01-23  
Inventor: LEE CHEOL JIN; YOO JAE-EUN  
Applicant: LEE CHEOL JIN;; ILJIN NANOTECH CO LTD  
Classification:  
- international: C23C16/26; B01J23/745; B01J23/75; B01J23/755; B82B3/00; C01B31/02  
- european:  
Application number: JP20000175498 20000612  
Priority number(s):

[View INPADOC patent family](#)

Also Published : [\[EP1059266 \(A2\)\]](#)[\[US6350488 \(B1\)\]](#)[\[EP1059266 \(A3\)\]](#)

#### Abstract of JP2001020071

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for the mass-synthesis of high purity carbon nanotubes perpendicularly arranged on a large area substrate by thermochemical vapor phase vapor deposition method.  
**SOLUTION:** After catalyst metal particles of a nanometer size are formed as separated on a substrate by an etching process (step 30), high purity carbon nanotubes perpendicularly arranged on the substrate are grown by a thermochemical vapor phase vapor deposition method using a carbon source gas (step 40). Then after the step of selective synthesis of carbon nanotubes, carbon nanotubes are purified in-situ (step 60).

#### Claims of correspondent: EP1059266

##### 1. A method of synthesizing carbon nanotubes comprising:

forming a metal catalyst layer over a substrate;  
etching the metal catalyst layer to form isolated nano-sized catalytic metal particles; and  
growing carbon nanotubes from every isolated nano-sized catalytic metal particle by thermal chemical vapor deposition (CVD) in which a carbon source gas is supplied to a thermal CVD apparatus to form carbon nanotubes vertically aligned over the substrate.

2. A method as claimed in claim 1 wherein the metal catalyst layer is formed of cobalt, nickel, iron or an alloy of the same.

3. A method as claimed in claim 1 or 2 wherein forming the isolated nano-sized catalytic metal particles is performed by a gas etching method in which one etching gas selected from the group consisting of ammonia gas, hydrogen gas and hydride gas is thermally decomposed for use in etching.

4. A method as claimed in claim 3 wherein the etching gas is ammonia and the gas etching method is performed at a temperature in the range 700 to 1000 DEG C while supplying the ammonia gas at a flow rate of 80 to 400 sccm for 10 to 30 minutes.

5. A method as claimed in any preceding claim wherein forming the carbon nanotubes is performed at a temperature in the range 700 to 1000 DEG C while supplying the carbon source gas at a flow rate of 20 to 200 sccm for 10 to 60 minutes.

6. A method as claimed in any preceding claim wherein forming the catalytic metal particles and forming the carbon nanotubes are in-situ performed in the same thermal CVD apparatus.

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-20071

(P2001-20071A)

(43) 公開日 平成13年1月23日 (2001.1.23)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード(参考)

C 2 3 C 16/26

C 2 3 C 16/26

B 0 1 J 23/745

B 8 2 B 3/00

23/75

C 0 1 B 31/02

1 0 1 F

23/755

B 0 1 J 23/74

3 0 1 M

B 8 2 B 3/00

3 1 1 M

審査請求 有 請求項の数15 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-175498(P2000-175498)

(71) 出願人 500273931

(22) 出願日 平成12年6月12日(2000.6.12)

李 鉄真

大韓民国全羅北道群山市羅雲2洞現代3次  
アパート304棟1004号

(31) 優先権主張番号 1 9 9 9 P 2 1 8 5 5

(71) 出願人 500184372

(32) 優先日 平成11年6月11日(1999.6.11)

株式会社日進ナノテック

(33) 優先権主張国 韓国 (K R)

大韓民国ソウル特別市麻浦区桃花洞50-1  
番地

(31) 優先権主張番号 1 9 9 9 P 2 2 4 1 9

(72) 発明者 李 鉄真

(32) 優先日 平成11年6月15日(1999.6.15)

大韓民国全羅北道群山市羅雲2洞現代3次  
アパート304棟1004号

(33) 優先権主張国 韓国 (K R)

(31) 優先権主張番号 2 0 0 0 P 3 0 3 5 2

(74) 代理人 100093779

(32) 優先日 平成12年6月2日(2000.6.2)

弁理士 服部 雅紀

(33) 優先権主張国 韓国 (K R)

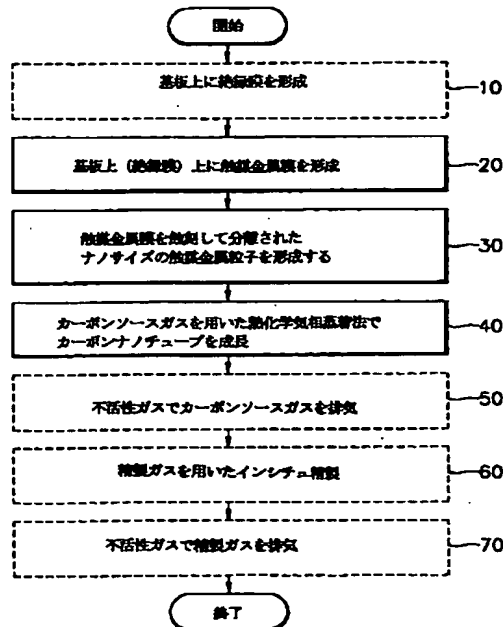
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カーボンナノチューブの合成方法

(57) 【要約】

【課題】 熱化学気相蒸着法によって大面積基板上に垂直整列された高純度カーボンナノチューブの大量合成方法を提供する。

【解決手段】 蝕刻工程を用いて基板上に分離されたナノサイズの触媒金属粒子を形成した(30段階)後、カーボンソースガスを用いた熱化学気相蒸着法で基板に垂直整列された高純度のカーボンナノチューブを成長させる(40段階)。次に、選択的にカーボンナノチューブの合成段階後にインシチュでカーボンナノチューブを精製する(60段階)。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に触媒金属膜を形成する段階と、前記触媒金属膜を蝕刻して分離されたナノサイズの触媒金属粒子を形成する段階と、熱化学気相蒸着装置内へカーボンソースガスを供給して熱化学気相蒸着法で前記分離されたナノサイズの触媒金属粒子毎にカーボンナノチューブを成長させて基板上に垂直に整列した複数個のカーボンナノチューブを形成する段階とを含むことを特徴とするカーボンナノチューブの合成方法。

【請求項2】 前記触媒金属膜は、コバルト、ニッケル、鉄、またはこれらの合金からなることを特徴とする請求項1に記載のカーボンナノチューブの合成方法。

【請求項3】 前記分離されたナノサイズの触媒金属粒子を形成する段階は、アンモニアガス、水素ガス及び水素化合物ガスからなる群から選択された何れか1つの蝕刻ガスを熱分解させて使用するガス蝕刻法により行われることを特徴とする請求項1に記載のカーボンナノチューブの合成方法。

【請求項4】 前記蝕刻ガスはアンモニアガスであり、前記ガス蝕刻法は、700乃至1000℃の温度で80乃至400sccmに前記アンモニアガスを10乃至30分間フローさせながら進行することを特徴とする請求項3に記載のカーボンナノチューブの合成方法。

【請求項5】 前記カーボンナノチューブを形成する段階は、700乃至1000℃の温度で20乃至200sccmの流量に10乃至60分間カーボンソースガスをフローさせながら進行することを特徴とする請求項1に記載のカーボンナノチューブの合成方法。

【請求項6】 前記触媒金属粒子を形成する段階と前記カーボンナノチューブを形成する段階は、前記熱化学気相蒸着装置内でインーシチュで進行されることを特徴とする請求項1乃至5のうち何れか1項に記載のカーボンナノチューブの合成方法。

【請求項7】 前記分離されたナノサイズの触媒金属粒子を形成する段階は、アンモニアガス、水素ガス及び水素化合物ガスからなる群から選択された何れか1つのガスのプラズマを使用するプラズマ蝕刻法により行われることを特徴とする請求項1に記載のカーボンナノチューブの合成方法。

【請求項8】 前記分離されたナノサイズの触媒金属粒子を形成する段階は、弗化水素系列の湿式蝕刻液を使用する湿式蝕刻法により行われることを特徴とする請求項1に記載のカーボンナノチューブの合成方法。

【請求項9】 前記分離されたナノサイズの触媒金属粒子を形成する段階は、写真蝕刻工程により形成されたフォトリジストパターンを蝕刻マスクとして行うことを特徴とする請求項1に記載のカーボンナノチューブの合成方法。

【請求項10】 前記カーボンナノチューブを形成する

段階は、カーボンソースガスにアンモニアガス、水素ガス及び水素化合物ガスからなる群から選択された何れか1つのガスを添加して進行することを特徴とする請求項1に記載のカーボンナノチューブの合成方法。

【請求項11】 前記触媒金属膜を形成する段階の前に、前記基板上に前記基板と前記触媒金属膜との相互反応を防止するための絶縁膜を形成する段階をさらに含むことを特徴とする請求項1に記載のカーボンナノチューブの合成方法。

【請求項12】 前記カーボンナノチューブを形成する段階後に、不活性ガスを使用して前記熱化学気相蒸着装置から前記カーボンソースガスを排気する段階をさらに具備することを特徴とする請求項1に記載のカーボンナノチューブの合成方法。

【請求項13】 前記カーボンナノチューブを形成する段階後に、前記熱化学気相蒸着装置内でインーシチュで進行される前記カーボンナノチューブを精製する段階をさらに含むことを特徴とする請求項1に記載のカーボンナノチューブの合成方法。

【請求項14】 前記カーボンナノチューブを精製する段階は、アンモニアガス、水素ガス、酸素ガス、またはこれらの混合ガスからなる群から選択された何れか1つの精製ガスを使用して進行することを特徴とする請求項13に記載のカーボンナノチューブの合成方法。

【請求項15】 前記精製段階後に、不活性ガスを使用して前記熱化学気相蒸着装置から前記精製ガスを排気する段階をさらに具備することを特徴とする請求項14に記載のカーボンナノチューブの合成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、カーボンナノチューブの合成方法に係り、特に大面積基板上に垂直に整列された高純度カーボンナノチューブを大量合成する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】安楽椅子(arm-chair)構造の時は導電性を、ジグザグ(zig-zag)構造の時は半導体性を、各々示すカーボンナノチューブをFED(field emission devices)、白色光源、リチウム2次電池、水素貯蔵セル、トランジスタまたはCRT(cathode-ray tube)の電子放出源等に産業的に適用するためには高純度のカーボンナノチューブを大面積基板上に垂直に整列して合成することが望ましい。またカーボンナノチューブの合成時、カーボンナノチューブの直径、長さ、基板上の密度及び均一度などを容易に調節できるべきである。

【0003】今まで知られたカーボンナノチューブの合成方法としては、電気放電法、レーザー蒸着法、気相合成法、熱化学気相蒸着法またはプラズマ化学気相蒸着法などがある。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】電気放電法(C. J o u r n e t e t a l., Nature 388, 756 (1997) 及び D. S. B e t h u n e e t a l., Nature 363, 605 (1993)) やレーザー蒸着法(R. E. S m a l l y e t a l., Science 273, 483 (1996)) によりカーボンナノチューブを合成すればカーボンナノチューブの直径や長さを調節しにくく、収率が低い。また、カーボンナノチューブ以外にも多量の非晶質状態の炭素塊りが同時に生成されるために必ず複雑な精製過程を要する。従って、大面積において大量のカーボンナノチューブを成長させることは不可能である。

【0005】気相合成法(R. Andrews e t a l., Chem. Phys. Lett., 303, 468, 1999) は基板を使用せず、反応炉内でカーボンソースガスを熱分解して気相でカーボンナノチューブを大量合成する方法である。気相合成法は大量合成に好適であるが、カーボンナノチューブの直径や長さを調節しにくく、触媒金属塊りがカーボンナノチューブの内側壁または外側壁に付着されるので高純度の合成が難しく、垂直整列が不可能な短所がある。

【0006】一方、今まで知らされた熱化学気相蒸着法によれば、多孔質のシリカ(W. Z. L i e t a l. Science, 274, 1701 (1996)) またはゼオライト(Shinohara e t a l., Jpn. J. Appl. Phys. 37, 1257 (1998)) 基板上でカーボンナノチューブを成長させる。この方法によれば、基板の多孔質穴内に触媒金属を充填させるための基板処理過程が非常に複雑で長時間がかかる。従って、直径調節が難しく、収率が低い。また大面積基板に多量のカーボンナノチューブを成長させるのに限界がある。

【0007】プラズマ化学気相蒸着法(Z. F. R e n e t a l., Science, 282, 1105 (1998)) でカーボンナノチューブを形成する場合には基板に垂直整列される程度が抜群である。しかし、プラズマエネルギーによりカーボンナノチューブの損傷が発生し、低温で合成されるのでカーボンナノチューブの構造が不安定で、カーボンナノチューブの表面に炭素パッチが多量吸着される問題点がある。

【0008】本発明は、このような問題を解決するためになされたものであり、大面積基板に垂直に整列された高純度カーボンナノチューブの大量合成方法を提供することを目的とする。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】上記の課題を達成するため、本発明に係るカーボンナノチューブの合成方法によれば、基板上に触媒金属膜を形成した後、前記触媒金属膜を蝕刻して分離されたナノサイズの触媒金属粒子を形成する。引続きカーボンソースガスをを用いた熱化学気相

蒸着法で前記分離されたナノサイズの触媒金属粒子毎にカーボンナノチューブを成長させて基板上に垂直に整列された複数個のカーボンナノチューブを形成する。

【0010】前記分離されたナノサイズの触媒金属粒子を形成する段階はアンモニアガス、水素ガス及び水素化物ガスからなる群から選択された何れか1つの蝕刻ガスを熱分解させて使用するガス蝕刻法、前記蝕刻ガスのプラズマを使用するプラズマ蝕刻法、弗化水素系列の湿式蝕刻液を使用する湿式蝕刻法、または写真蝕刻法により行われる。

【0011】前記蝕刻ガスはアンモニアガスであり、前記ガス蝕刻法は700乃至1000℃の温度で80乃至400 s c c m に前記アンモニアガスを10乃至30分間フローさせながら進行することが望ましい。

【0012】望ましくは、前記カーボンナノチューブを形成する段階は700乃至1000℃の温度で20乃至200 s c c m の流量に10乃至60分間カーボンソースガスをフローさせながら進行する。

【0013】前記触媒金属粒子を形成する段階と前記カーボンナノチューブを形成する段階は同一な熱化学気相蒸着装置内でインーシチュ(in-situ)で進行されることが望ましい。

【0014】前記カーボンナノチューブを形成する段階はカーボンソースガスにアンモニアガス、水素ガス及び水素化物ガスからなる群から選択された何れか1つのガスを添加して進行することが望ましい。

【0015】望ましくは、前記カーボンナノチューブを形成する段階後に前記カーボンナノチューブを形成する段階と同一な熱化学気相蒸着装置内でインーシチュで進行される前記カーボンナノチューブを精製する段階をさらに含む。前記カーボンナノチューブを精製する段階はアンモニアガス、水素ガス、酸素ガス、またはこれらの混合ガスからなる群から選択された何れか1つの精製ガスを使用して進行する。

【0016】さらに望ましくは、前記精製段階の前に不活性ガスを使用して前記熱化学気相蒸着装置から前記カーボンソースガスを排気する段階を、前記精製段階後に不活性ガスを使用して前記熱化学気相蒸着装置から前記精製ガスを排気する段階をさらに具備する。

## 【0017】

【発明の実施の形態】以下、添付した図面に基づき本発明の望ましい実施例を詳しく説明する。しかし、本発明は下記実施例に限定されることなく、相異なる多様な形態に具現され、ただ本実施例らは本発明の開示を完全にし、当業者に発明の範囲を完全に知らせるために提供されるものである。図面の熱化学気相蒸着装置は説明のために概略的に示されたものである。そして、基板、触媒金属膜及び触媒金属粒子等の厚さ及び大きさは説明のために拡大したものである。図面において、同一な部材番号は同一な部材を示す。

【0018】(第1実施例)図1は合成流れ図で、図2(A)及び(B)はカーボンナノチューブの形成される基板の断面図であり、図3は合成に用いられる熱化学気相蒸着装置の概略図であって、図面に基づいてカーボンナノチューブの合成方法を説明する。合成流れ図において実線で表した段階は必須的な段階を、点線で表した段階は選択的な段階を示す。

【0019】図1を参照すれば、カーボンナノチューブの形成される基板(図2(A)の110)上に触媒金属膜(図2(A)の130)を形成する(20段階)。基板110としてはガラス、石英、シリコンまたはアルミナ( $Al_2O_3$ )基板などが使われる。触媒金属膜130はコバルト、ニッケル、鉄、またはこれらの合金(コバルト-ニッケル、コバルト-鉄またはニッケル-鉄)を使用して形成する。触媒金属膜130は熱蒸着法、電子ビーム蒸着法やスパッタリング法を使用して基板110上に数nm乃至数百nmの厚さに、望ましくは2nm乃至200nmの厚さに形成する。

【0020】基板110としてシリコンを使用し、触媒金属膜130をコバルト、ニッケルまたはこれらの合金を使用して形成する場合には、基板110と触媒金属膜130が相互反応してシリサイド膜が形成されることを防止するために触媒金属膜130の形成前に基板上に絶縁膜(図2(B)の120)を形成する(10段階)。シリコン酸化膜またはアルミナなどが絶縁膜120として使われる。

【0021】次に、触媒金属膜130を蝕刻して分離されたナノサイズの触媒金属粒子を形成する(30段階)。具体的には、図3を参照すれば、触媒金属膜130または絶縁膜120と触媒金属膜130の形成されている基板を熱化学気相蒸着装置のポート310に所定距離に離隔して平行に設置した後、ポート310を熱化学気相蒸着装置の反応炉300内にローディングする。ポート310のローディング時、基板110上に形成されている触媒金属膜130の表面が蝕刻ガスの注入方向315と逆方向で下向するようにローディングする。蝕刻ガスの注入方向と触媒金属膜130の表面を逆方向にするのは、基板110上で蝕刻ガスの流量の流れ(mass flow)を均一にして反応の均一度を高めるためである。触媒金属膜130の表面を下向させるのは不安定の反応物や反応炉300の内壁に付着されていた炭素パーティクルが落ちて欠陥を発生させることを防止するためである。

【0022】ポート310をローディングした後、反応炉300内の圧力を大気圧(常圧化学気相蒸着装置を使用する場合)または数百mTorr乃至数Torr程度(低压化学気相蒸着装置を使用する場合)になるようにした後、反応炉300の外側壁に設置された抵抗コイル330を使用して反応炉300内の温度を700℃乃至1000℃に上昇させる。反応炉300内の温度が工程

温度に至ると第1弁400を開放して蝕刻ガス供給源410から蝕刻ガスをガス供給管320を通して反応炉300内に供給する。蝕刻ガスはアンモニアガス、水素ガス、または水素化合物ガスを使用しうる。これらのうち、アンモニアガスが蝕刻ガスとして望ましい。アンモニアガスを使用する場合には80乃至400sccmの流量に10乃至30分間供給する。工程温度の下限の700℃は蝕刻ガスが熱分解されて蝕刻機能を行える最低温度を示す。

【0023】図4に示すように、反応炉300内に供給された蝕刻ガス200は触媒金属膜130のグレイン粒界(grain boundary)に沿って蝕刻して相互独立的に分離されたナノサイズの触媒金属粒子130pを基板上に均一に高密度に形成する。本明細書においてナノサイズは数nm乃至数百nmの大きさを意味する。蝕刻条件に応じて分離されたナノサイズの触媒金属粒子の大きさと形態が変わる。触媒金属粒子の形態によって後続工程で形成されるカーボンナノチューブの形態も影響を受けることになる。

【0024】最後に、カーボンソースガスを熱化学気相蒸着装置内に供給してカーボンナノチューブを基板110上に成長させる(40段階)。カーボンナノチューブを成長させる段階(40段階)はナノサイズの触媒金属粒子を形成する段階(30段階)とイン-シチュで実施する。具体的には、図3の第1弁400は止め第2弁420を開放してアンモニアガスの供給は遮断し、カーボンソースガス供給源430からガス供給管320を通してカーボンソースガスを反応炉300内に供給する。反応炉300内の温度は分離されたナノサイズの触媒金属粒子130p形成時の温度と同一な温度範囲の700乃至1000℃を保たせる。カーボンソースガスは20乃至200sccmの流量に10乃至60分間供給する。カーボンソースガスとしては $C_1 \sim C_3$ の炭化水素(hydrocarbon)ガスが使われる。望ましくは、アセチレン、エチレン、エタン、プロピレン、プロパンまたはメタンガスなどが使われる。

【0025】工程温度の下限の700℃はカーボンソースガスが十分に熱分解されうる最低温度を示す。カーボンナノチューブの成長速度及び時間を調節するためには第3弁440を開放し、キャリア及び/または希釈ガス供給源450からキャリアガス(水素またはアルゴン等の非活性ガス)及び/または希釈ガス(水素化合物ガス)等をカーボンソースガスと同時に供給することもできる。

【0026】また、カーボンソースガスと共に適切な割合で蝕刻ガス(例:アンモニアガス、水素ガスまたは水素化合物ガス)を同時に供給して基板上に合成されるカーボンナノチューブの密度と成長形態を調節することもできる。カーボンソースガスと蝕刻ガスの体積比は2:1乃至3:1が望ましい。

【0027】図5に示すように、反応炉300内に供給されたカーボンソースガス500は熱分解されてナノサイズの触媒金属粒子130pの各々でカーボンナノチューブ150を成長させる。

【0028】図6(A)乃至(C)は基底成長モデル(base growth model)の概略図であって、図6(A)に示すように、熱化学気相蒸着装置の反応炉300内に供給されたカーボンソースガス(例:アセチレンガス( $C_2H_2$ ))が気相で熱分解(pyrolysis)されて炭素ユニット( $C=C$ または $C$ )と自由水素( $H_2$ )を形成すれば、炭素ユニットが触媒金属粒子130pの表面に吸着された後、内部に拡散されて溶解される。次に、図6(B)に示すように、触媒金属粒子130pが炭素ユニットにより過飽和状態となればカーボンナノチューブ150が成長し始める。持続的に炭素ユニットが供給されると、図6(C)に示すように、触媒金属粒子130pの触媒作用によりカーボンナノチューブ150が竹状に成長する。触媒金属粒子130pの形態が丸いか、鈍端の場合にはカーボンナノチューブ150の末端も円形(round)や鈍端(blunt)の形に形成される。一方、ナノサイズの触媒金属粒子130pの末端が尖った場合にはカーボンナノチューブの末端も尖るように形成される。

【0029】第1実施例では熱化学気相蒸着装置として水平型装置を例としたが、垂直型装置、インライン型装置またはコンベヤ型装置も使用しうる。第1実施例の合成方法によれば直径が数nm乃至数百nm、例えば1nm乃至400nmであり、長さが数 $\mu m$ 乃至数百 $\mu m$ 、例えば0.5 $\mu m$ 乃至300 $\mu m$ のカーボンナノチューブを合成しうる。

【0030】次に、選択的にカーボンナノチューブ150の合成段階後にインーシチュでカーボンナノチューブ150を精製する(60段階)。成長されたカーボンナノチューブ150の表面には炭素塊りまたは炭素パッチが存在しうる。従って、前記カーボンナノチューブの成長段階(40段階)とインーシチュで精製段階(60段階)を実施することもできる。

【0031】具体的に、図3の第2弁420は止め第4弁460を開放してカーボンソースガスの供給は遮断し、精製ガス供給源470からガス供給管320を通して精製ガスを反応炉300内に供給する。

【0032】精製ガスとしてはアンモニアガス、水素ガス、酸素ガス、またはこれらの混合ガスを使用する。精製ガスとしてアンモニアガスまたは水素ガスを使用する場合には、別の精製ガス供給源470が不要で、蝕刻ガス供給源410またはキャリアガス及び/または希釈ガス供給源450から精製ガスを供給することもできる。

【0033】反応炉300内の温度を500乃至1000°Cに保ち、反応炉300内に精製ガスを40乃至200sccmに10乃至30分間供給する。アンモニアま

たは水素ガスの熱分解により形成された水素イオン( $H^+$ )は炭素塊りまたは炭素パッチを容易に除去する。精製ガスの他の例である酸素ガスの熱分解産物の酸素イオン( $O_2^-$ )は炭素塊りまたは炭素パッチを燃焼させることによって除去する役割をする。

【0034】精製の結果、カーボンナノチューブ150の表面に存在する炭素塊り及び炭素パッチが完全に除去されて高純度のカーボンナノチューブ150が合成される。

【0035】望ましくは、図7に示すように、精製段階(60段階)の前に不活性ガスを反応炉300内に200乃至500sccmに供給して反応炉300内に残存するカーボンソースガスを排気口340を通して排気する(図1の50段階)。不活性ガスとしてはアルゴンガスが好適である。こうして成長されるカーボンナノチューブ150の長さを正確に調節でき、残留ガスによる不完全な反応を防止しうる。

【0036】また、望ましくは精製段階60後にも不活性ガスを反応炉300内に200乃至500sccmに供給して反応炉300内に残存する精製ガスを排気口340を通して排気する(図1の70段階)。排気時反応炉300内の温度も下降させることが望ましい。精製ガスの排気段階(70段階)は反応炉300の温度を下降させるうちに精製ガスによりカーボンナノチューブ150が一部損傷されることを防止するためである。

【0037】第2実施例の合成方法によれば、カーボンナノチューブの成長に適した触媒金属粒子が周辺の他の粒子と塊り(agglomeration)にならずに分離されてナノサイズに独立して高密度に形成されるためにカーボンナノチューブの形成時非晶質状態の炭素塊りが形成されない。従って、高純度のカーボンナノチューブが形成でき、カーボンナノチューブを基板に垂直に整列させうる。

【0038】また、基板上に形成された触媒金属膜の全面に互って蝕刻工程を実施して分離されたナノサイズの触媒金属粒子を基板の全面に互って均一な大きさに高密度に形成する。従って、基板の面積が広くなっても基板の位置に関係なく均一にカーボンナノチューブを高密度に、垂直に整列させて形成しうる。

【0039】その上、蝕刻ガス、即ちアンモニアガスによる蝕刻条件、例えばガス流量、蝕刻温度及び蝕刻時間を変化させることによって、触媒金属粒子の密度と大きさを調節できるために容易にカーボンナノチューブの密度と直径を調節しうる。

【0040】そして、カーボンソースガスの供給条件、例えばガス流量、反応温度及び反応時間を変更させることによって、カーボンナノチューブの長さも容易に調節しうる。

【0041】そして、熱化学気相蒸着装置を使用するために多数の基板上に同時に合成工程を進行する一括式

(batch type) 合成が可能である。従って、合成収率を高めることができる。

【0042】また、触媒金属粒子を形成する段階とカーボンソースガスを供給してカーボンナノチューブを合成する段階がインーシチュで進行されて同一な温度範囲で進行され、精製段階も合成段階とインーシチュで進行されるために、これら段階が別の装置で独立して実施される場合に比べて基板の移動にかかる時間及び各装置毎に適正な工程温度に上昇させるまでかかる時間も少なく、精製過程が簡単なので高純度のカーボンナノチューブの合成収率を最大化しうる。

【0043】(第2実施例) 第2実施例が第1実施例と異なる点はナノサイズの触媒金属粒子を形成する段階(30段階)を熱分解によるガス蝕刻でなく、プラズマ蝕刻により行う点である。プラズマ蝕刻を使用する場合、低温で蝕刻工程を実施でき、反応調節が容易である。

【0044】プラズマ蝕刻は独立してプラズマ蝕刻装置で行う方法と、プラズマ装置が熱化学気相蒸着装置(後続のカーボンナノチューブ工程時に使われる装置)と一体に連結された装置で行う方法がある。一体型装置の例としては、プラズマ蝕刻装置と熱化学気相蒸着装置が1つのクラスターに連結されたマルチチャンバ装置または熱化学気相蒸着装置に連結されたリモートプラズマ装置を挙げられる。基板の移動にかかる時間及び待機中の汚染源に露出されることを防止するためにはプラズマ装置と熱化学気相蒸着装置との一体型装置を使用することが望ましい。

【0045】独立したプラズマ装置で蝕刻する場合には周波数13.6MHz、ガスの圧力0.1乃至10Torr及び電力50乃至200Wの工程条件でアンモニアガス、水素ガスまたは水素化合物ガスを30乃至300sccmにフローさせて形成したプラズマを用いて350乃至600℃の温度に5乃至30分間蝕刻して第1実施例と同一な方法で形成された触媒金属膜を蝕刻して分離されたナノサイズの触媒金属粒子を形成する。

【0046】一体型装置の場合には13.6MHzの周波数を使用するリモートプラズマ装置にアンモニアガス、水素ガスまたは水素化合物ガスを30乃至300sccmにフローさせながら形成したプラズマを化学気相蒸着装置内に供給して分離されたナノサイズの触媒金属粒子を形成する。蝕刻工程は350乃至600℃の温度に5乃至30分間実施する。プラズマはアンモニアガスを使用して形成することが最も望ましい。以降、カーボンナノチューブの形成工程は第1実施例と同一に進行する。

【0047】(第3実施例) 第3実施例は分離されたナノサイズの触媒金属粒子を乾式蝕刻法でなく、湿式蝕刻法で形成するという点で第1実施例及び第2実施例と違う。具体的に、触媒金属膜の形成された基板を湿式蝕刻

液、例えば弗化水素系列の湿式蝕刻液(超純水に希釈させた弗化水素(HF)溶液またはHFとNH<sub>4</sub>Fの混合水溶液)に1乃至5分間浸けて分離されたナノサイズの触媒金属粒子を形成する。湿式蝕刻法を使用する場合にも低温で実施しうる。以降、カーボンナノチューブの形成工程は第1実施例と同一に進行する。

【0048】(第4実施例) 第4実施例は第3実施例と第1実施例の組合形態であって、先に湿式蝕刻を実施した後、ガス蝕刻を実施する。具体的に、触媒金属膜の形成された基板を湿式蝕刻液(超純水に希釈させたHF溶液)に1乃至5分間浸けて蝕刻を実施した後、基板を乾燥させる。次いで、第1実施例と同様に基板を熱化学気相蒸着装置内にローディングした後、蝕刻ガスのアンモニアガスを60乃至300sccmに5乃至20分間供給して基板上に分離されたナノサイズの触媒金属粒子を形成する。以降、カーボンナノチューブの形成工程は第1実施例と同一に進行する。

【0049】(第5実施例) 第5実施例はナノサイズの触媒金属粒子を形成する段階(30段階)を熱分解によるガス蝕刻でなく写真蝕刻工程で行うという点で第1実施例と異なる。具体的には、図8(A)に示すように、触媒金属膜130上にフォトレジストをコーティングさせた後、露光及び現像工程を通してナノサイズ、例えば数nm乃至数百nmのフォトレジストパターン(PR)を形成する。

【0050】次に、図8(B)に示すように、フォトレジストパターン(PR)を蝕刻マスクとして触媒金属膜130を蝕刻してナノサイズにパターンされた触媒金属粒子130pを形成する。

【0051】以降、図8(C)に示すように、カーボンナノチューブ150の形成工程は第1実施例と同一に進行する。第5実施例のように写真蝕刻工程で触媒金属粒子を形成する場合、フォトレジストパターンの大きさと密度を調節することによって触媒金属粒子の大きさと密度を容易に調節しうる。その結果、カーボンナノチューブの直径及び密度を自由に調節しうる。本発明は下記の実験例に基づいてさらに詳しく説明されるが、この実験例が本発明を制限することではない。

【0052】(実験例1) 2cm×3cmのシリコン基板上にシリコン酸化膜を1500Åの厚さに形成した後、熱蒸着方法でFe膜を100nmの厚さに形成した。Fe膜の形成された基板を熱化学気相蒸着装置内にローディングした後、反応炉の圧力を760Torrに保ち、温度を950℃に昇温した後、アンモニアガスを100sccmに20分間フローさせて分離された鉄粒子を形成した。次に、温度をそのまま950℃に保ちながらアセチレンガスを40sccmに10分間フローさせて各鉄粒子からカーボンナノチューブを形成させた。SEM(scanning electron microscopy)で観察した結果、カーボンナノチューブ

が基板上に垂直に均一に成長したことが分かった。そしてTEM (transmission electron microscopy) で観察した結果、直径約80 nm、長さ120  $\mu$ mのカーボンナノチューブが形成されたことが分かった。

【0053】(実験例2) 触媒金属膜としてFeの代わりにNi膜を使用したことを除いては実験例1と同一な工程条件でカーボンナノチューブを形成した。SEMで観察した結果、カーボンナノチューブが基板上に垂直に均一に成長したことが分かった。TEMで観察した結果、直径が約50 nm、長さが50  $\mu$ mのカーボンナノチューブが形成されたことが分かった。

【0054】(実験例3) 触媒金属膜としてFeの代わりにCo膜を使用したことを除いては実験例1と同一な工程条件でカーボンナノチューブを形成した。SEMで観察した結果、カーボンナノチューブが基板上に垂直に均一に成長したことが分かった。TEMで観察した結果、直径が約70 nm、長さが30  $\mu$ mのカーボンナノチューブが形成されたことが分かった。

【0055】(実験例4) 触媒金属膜として単一膜の代わりにCo-Ni合金膜を使用したことを除いては実験例1と同じ工程条件でカーボンナノチューブを形成した。SEMで観察した結果、カーボンナノチューブが基板上に垂直に均一に成長したことが分かった。TEMで観察した結果、直径が約90 nm、長さが約100  $\mu$ mのカーボンナノチューブが形成されたことが分かった。

【0056】(実験例5) 触媒金属膜としてCo-Ni合金膜の代わりにCo-Fe合金膜を使用したことを除いては実験例4と同じ工程条件でカーボンナノチューブを形成した。SEMで観察した結果、カーボンナノチューブが基板上に垂直に均一に成長したことが分かった。TEMで観察した結果、直径が約90 nm、長さが約80  $\mu$ mのカーボンナノチューブが形成されたことが分かった。

【0057】(実験例6) 触媒金属膜としてCo-Ni合金膜の代わりにNi-Fe合金膜を使用したことを除いては実験例4と同じ工程条件でカーボンナノチューブを形成した。SEMで観察した結果、カーボンナノチューブが基板上に垂直に均一に成長したことが分かった。TEMで観察した結果、直径が約80 nm、長さが約80  $\mu$ mのカーボンナノチューブが形成されたことが分かった。

【0058】(実験例7) 2 cm  $\times$  3 cmのシリコン基板上にシリコン酸化膜を1500 Åの厚さに形成した後、スパッタリング方法でNi膜を100 nmの厚さに形成した。Ni膜が形成された基板を圧力1.5 Torr、周波数13.6 MHzのプラズマ装置の温度を550°Cに保たせた後、アンモニアガスを200 sccmにフローさせて形成したプラズマで15分間蝕刻して分離されたNi粒子を形成した。基板をプラズマ装置からア

ンローディングした後、熱化学気相蒸着装置内にローディングした後、反応炉の圧力を760 Torrに保って温度を950°Cに昇温した後、アセチレンガスを40 sccmに10分間フローさせてそれぞれのニッケル粒子でカーボンナノチューブが形成されるようにした。SEMで観察した結果、カーボンナノチューブが基板上に垂直に均一に成長したことが分かった。そして、TEMで観察した結果、直径60 nm、長さ50  $\mu$ mのカーボンナノチューブが形成されたことが分かった。

【0059】(実験例8) 2 cm  $\times$  3 cmのシリコン基板上にシリコン酸化膜を1500 Åの厚さに形成した後、熱蒸着法でCo-Ni合金膜を200 nmの厚さに形成した。次いで、基板をHF溶液に140秒間浸けて湿式蝕刻を実施した後、基板を乾燥させた。引続き、熱化学気相蒸着装置内にローディングした後、反応炉の圧力を760 Torrに保って温度を950°Cに昇温した後、アンモニアガスを80 sccmに10分間フローさせて分離されたCo-Ni合金粒子を形成した。温度をそのまま950°Cに保ちながらアセチレンガスを40 sccmに10分間フローさせて各Co-Ni粒子でカーボンナノチューブが形成されるようにした。SEMで観察した結果、カーボンナノチューブが基板上に垂直に均一に成長したことが分かった。そして、TEMで観察した結果、直径100 nm、長さ約100  $\mu$ mのカーボンナノチューブが形成されたことが分かった。

【0060】

【発明の効果】本発明によってカーボンナノチューブを合成すれば、触媒金属粒子が周辺の他の粒子と塊りにならずに分離されて独立して高密度に形成されるために、高純度のカーボンナノチューブを基板に垂直に整列させて合成しうる。また、触媒金属膜の全面に亘って均一に進行される蝕刻工程を実施して分離されたナノサイズの触媒金属粒子を形成するので、大面積基板の位置に関係なく同じ工程結果が得られる。さらに、蝕刻ガス及びカーボンソースガスの流量及び工程温度及び時間を調節することによってカーボンナノチューブの密度と直径及び長さを容易に調節しうる。そして、熱化学気相蒸着装置内では多数の基板上に同時に合成工程を進行する一括式合成が可能である。従って、高収率に高純度の垂直整列されたカーボンナノチューブを大面積基板に形成しうる。また、精製段階も合成段階とインーシチュで実施するので精製過程が非常に簡単で、合成効率を最大化しうる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1実施例によるカーボンナノチューブ合成方法を示す流れ図である。

【図2】(A)及び(B)は触媒金属膜の形成された基板を示す断面図である。

【図3】本発明の第1実施例に用いられる熱化学気相蒸着装置を示す概略図である。



【図4】分離されたナノサイズの触媒金属粒子を形成する段階を示す断面図である。

【図5】分離されたナノサイズの触媒金属粒子からカーボンナノチューブが形成される段階を示す断面図である。

【図6】(A)乃至(C)は分離された触媒金属粒子からカーボンナノチューブが形成されるメカニズムを示す模式図である。

【図7】精製ガスを用いたインシチュ精製段階に適用

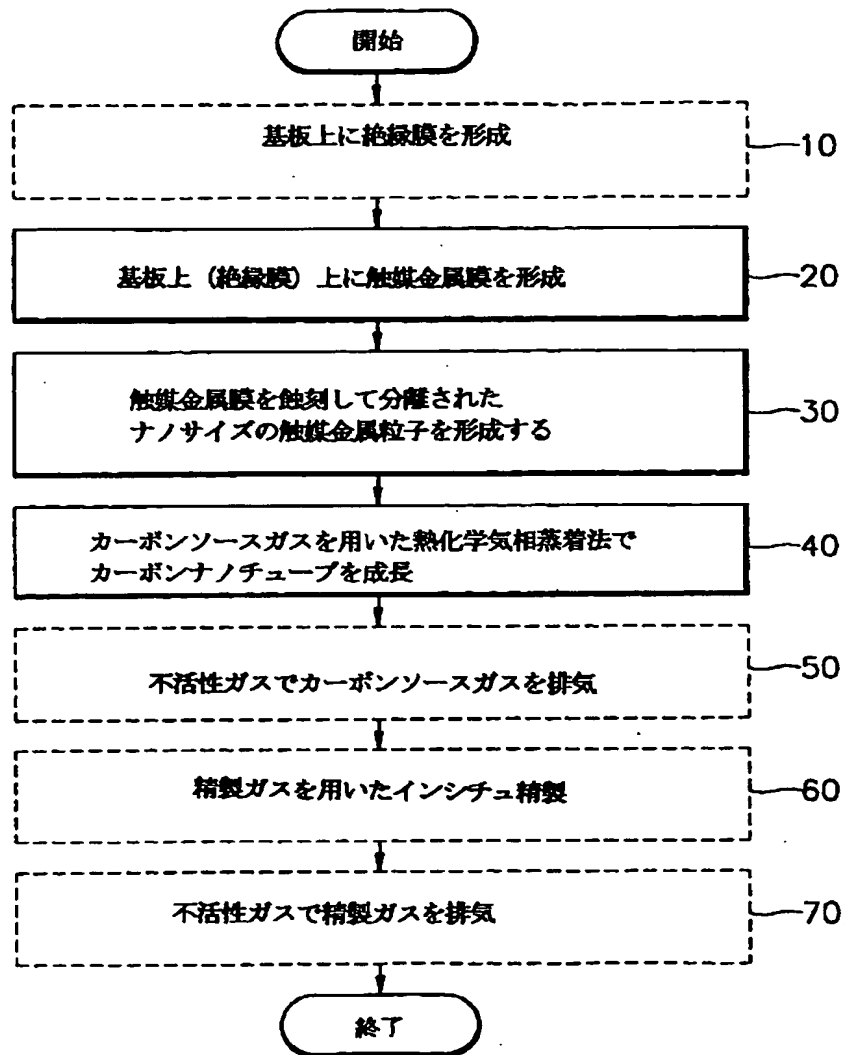
されるガスパルス方法を説明するためのタイミングチャートである。

【図8】(A)乃至(C)は写真蝕刻工程でナノサイズの触媒金属粒子を形成する段階を示す断面図である。

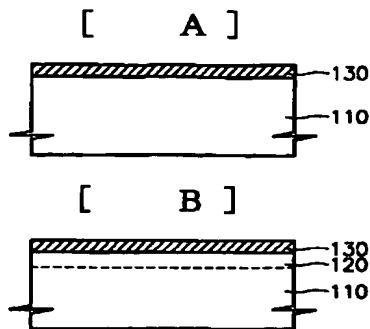
【符号の説明】

110	基板
120	絶縁膜
130	触媒金属膜
150	カーボンナノチューブ

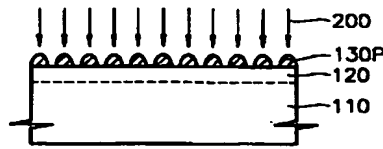
【図1】



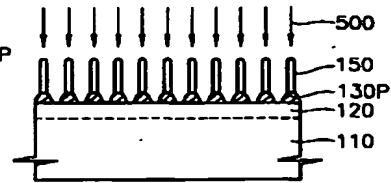
【図2】



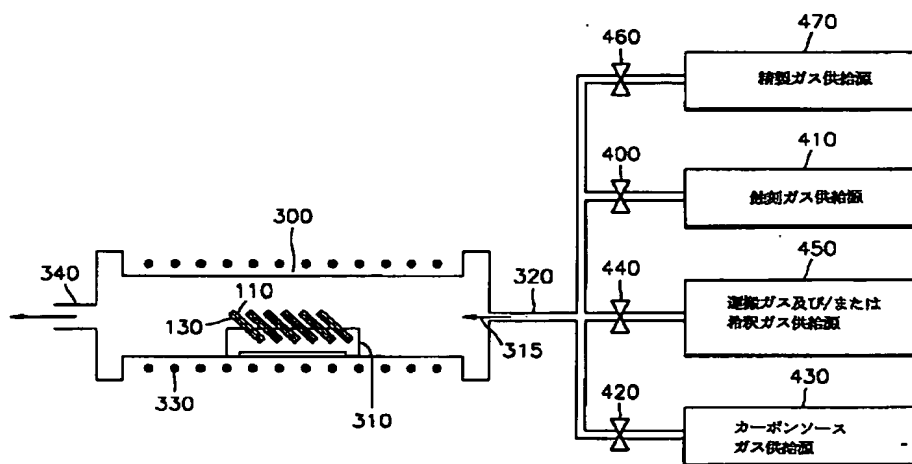
【図4】



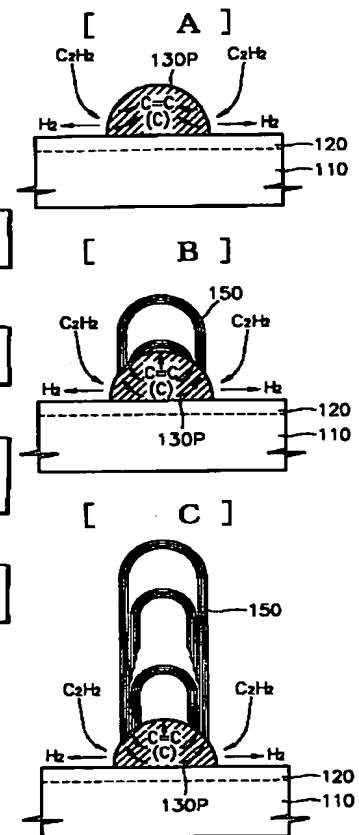
【図5】



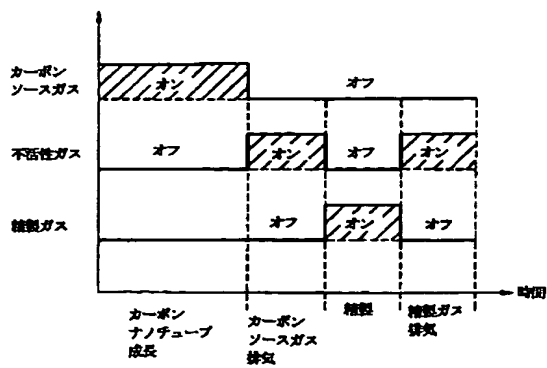
【図3】



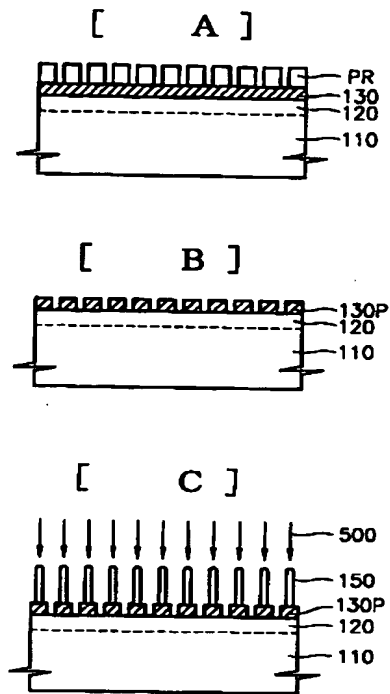
【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

C 01 B 31/02

識別記号

1 0 1

F I

B 01 J 23/74

テームト' (参考)

3 2 1 M

(72)発明者 柳 在銀

大韓民国ソウル特別市城北区貞陵 1 洞1015

番地慶南アパート106棟1001号